

Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016723 A1(51) 国際特許分類⁷: C11D 7/26, H01L 21/304

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010254

(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 11 日 (11.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-235425 2002 年 8 月 13 日 (13.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱住友シリコン株式会社 (SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP). 株式会社ピュアトロン (PURETRON LTD.) [JP/JP]; 〒105-0011

東京都港区芝公園2丁目4番1号 Tokyo (JP). エコー技研株式会社 (ECHO GIKEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒198-0024 東京都青梅市新町8丁目1番地の13 Tokyo (JP).

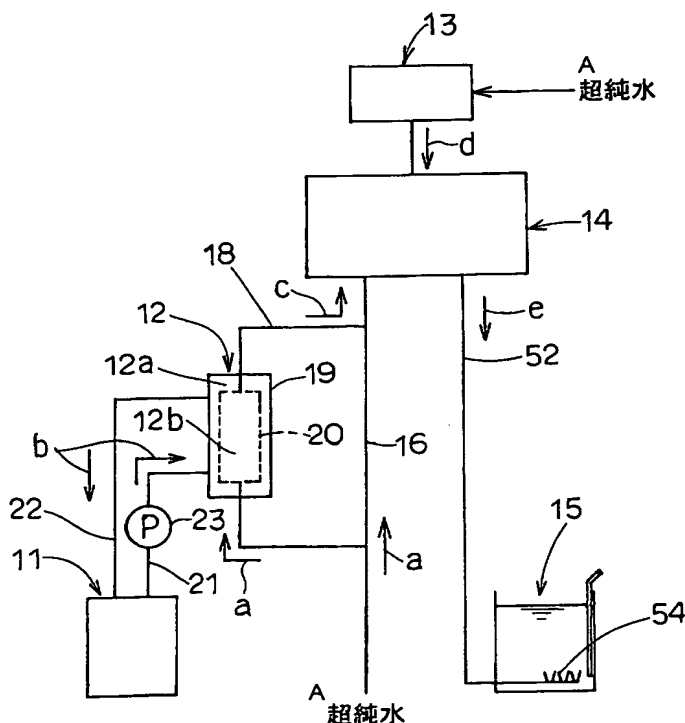
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹村 誠 (TAKEMURA, Makoto) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 福田 泰夫 (FUKUDA, Yasuo) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 早田 和昭 (HAYATA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒105-8634 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 昌明 (KATO, Masaaki) [JP/JP]; 〒105-0011 東京都港区芝公園2丁目4番1号 株式会社ピュアトロン内 Tokyo (JP). 栖原 英治 (SUHARA, Eiji) [JP/JP]; 〒198-0024 東京都青梅市新町8丁目1番地の13 エコー技研株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: TECHNIQUE ON OZONE WATER FOR USE IN CLEANING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 半導体基板洗浄用オゾン水技術



A...ULTRA-PURE WATER

10

(57) Abstract: An ultra-pure ozone water comprising an increased amount of an organic carbon capable of suppressing the reduction of the half time of ozone; and a method for producing the ultra-pure ozone water which comprises adding an organic solvent containing the above organic carbon to an ultra-pure ozone water containing a trace amount of the organic carbon. The above ultra-pure ozone water exhibits an increased half time of ozone, and thus, when used in cleaning a semiconductor substrate, allows the cleaning with an ozone water having an enhanced content of ozone, which results in exhibiting an enhanced cleaning capability and cleaning efficiency for an organic impurities, metallic impurities and the like adhered to the substrate, due to enhanced oxidizing action of oxygen.

(57) 要約: 有機溶剤の添加で、有機炭素が微量な超純水は有機炭素が増えた超純度オゾン水となり、オゾン半減期の低減を抑制できる。その結果、超純度オゾン水で半導体基板を洗浄すると、高濃度のオゾンで基板を洗浄できる。よって、オゾンの酸化作用で、基板に付着した有機不純物、金属不純物などの洗浄能力、洗浄効率が高まる。

WO 2004/016723 A1



(74) 代理人: 安倍 逸郎 (ABE, Itsurou); 〒802-0002 福岡県
北九州市小倉北区 京町三丁目 1 4 番 8 号 ジブラル
タ生命小倉京町ビル 8 0 A 室 Fukuoka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

半導体基板洗浄用オゾン水技術

5 技術分野

この発明は、半導体基板洗浄用オゾン水技術、詳しくはオゾン水を利用して半導体基板を洗浄する際、洗浄ノズルからオゾン水が半導体基板に噴出されるまでの間に、オゾン水中のオゾン濃度が著しく低下する現象を防止する半導体基板洗浄用オゾン水技術に関する。

10

背景技術

近年、半導体基板の製造プロセスでは、オゾン水が注目されている。これは、強力な酸化反応を起こし、しかも分解後の生成物が酸素で、基板洗浄後の排水処理が容易になるからである。オゾン水は、半導体基板
15 の表面に付着した有機化合物および金属不純物の除去と、半導体基板の酸化などに利用されている。

また、今日では、清浄度の高い半導体基板が求められている。そのため、基板洗浄時に使用される洗浄水には、極めて純度が高い超純水が汎用されている。超純水は、パーティクル、金属不純物だけでなく、全有機炭素（TOC：Total Organic Carbon）量が、
20 著しく低減された水である。全有機炭素量の低減方法としては、紫外線を超純水に照射し、超純水中に含まれる有機炭素（有機化合物に含まれる炭素原子）を分解して除去する方法などが知られている。

ところで、水中に溶解したオゾンの濃度（以下、溶存オゾン濃度）は、
25 オゾン自身が化学反応により消費される場合などを除き、大気への拡散、自己分解などにより経時的に減少する。溶存オゾン濃度が経時的に低下

する指標として、オゾン半減期が知られている。これは、水中に溶解したオゾンの量が半減するまでの時間を表す。液面の面積（気液接触面積）などの影響もあるが、通常、純水中のオゾンの半減期は10～30分である。また、洗浄槽のように開口部が大きい容器の場合は、2～5分程度となる。

従来、オゾンの半減期を延長させる方法として、以下の3つの方法が知られている。（1）オゾンガスを超純水に溶解させるオゾン溶解部から、オゾン水を使用する洗浄装置のユースポイント、例えば洗浄水を半導体基板に吹き付ける吹き付けノズルまでの距離を短縮すること（2）洗浄装置でのオゾン水の処理時間を延長すること、（3）半導体基板の洗浄に必要とされる濃度の数倍、数十倍の溶存オゾン濃度を有したオゾン水を製造可能なオゾン水製造装置の導入が、それである。

（1）の使用経路を短縮する方法の実施は、容易である。例えば、洗浄槽内にオゾンガスを直接バブリングし、オゾン水を得ることが考えられる。しかしながら、この方法では高濃度のオゾン水は得られず、半導体基板に対する高い洗浄力は期待できない。

また、（2）の処理時間を延長する方法では、洗浄装置の洗浄処理能力が低下する。さらに、（3）の必要以上に高濃度なオゾン水を製造する方法では、大容量のオゾン水製造装置を必要とする。よって、（2）、（3）の方法では、設備コストが高騰する。

一方、発明者らは、超純水にオゾンを含ませたオゾン水（以下、超純度オゾン水）のオゾン半減期について調査した。その結果、超純度オゾン水は、従来の純水を使用したオゾン水に比べてオゾンの半減期が著しく短く、その結果、オゾン水を利用して半導体基板を十分に洗浄できないことを突き止めた。

そこで、発明者らは、超純度オゾン水のオゾン半減期が大幅に短縮さ

れる原因を調査した。その結果、オゾンの自己分解を抑制する水中の有機炭素が、超純水の作製時に照射される紫外線により分解され、その結果、超純度オゾン水中のオゾンの自己分解が促進されることを知見した。

これを踏まえ、発明者らはさらなる鋭意研究を行い、超純度オゾン水
5 に対する有機炭素を含む有機溶剤の添加が、オゾン半減期の短縮を抑制することに極めて有効であることを突き止めた。

しかも、有機溶剤の添加量は非常に微量で、必要以上に有機溶剤を添加すると、半導体基板の表面に有機溶剤中の有機炭素が残留し、半導体基板の品質の低下を招くことも分かった。そこで、発明者らは有機溶剤
10 を微量に添加する方法についても検討した。その結果、撥水性を有した多孔質高分子膜を利用し、有機溶剤中の有機炭素を超純度オゾン水に添加することが有効であることが判明した。

この発明は、全有機炭素量が低減されたオゾン水、特に全有機炭素量が極めて少ない超純水から得られたオゾン水のオゾン半減期の低減を抑
15 制（オゾン半減期を延長）し、半導体基板に対する洗浄能力と洗浄効率とを高めることができる半導体基板洗浄用オゾン水およびその製造方法、半導体基板の洗浄方法を提供することを目的としている。

また、この発明は、水に微量の有機溶剤を正確に添加することができる半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法および半導体基板の洗浄方法を
20 提供することを目的としている。

発明の開示

第1の発明は、水にオゾンを含有させた半導体基板洗浄用オゾン水において、前記水に、オゾン半減期の短縮を抑制する有機炭素を含む有機
25 溶剤を添加した半導体基板洗浄用オゾン水である。

洗浄される半導体基板としては、例えばシリコンウェーハ、ガリウム

砒素ウェーハを採用することができる。半導体基板は単体でもよいし、2枚の半導体基板を貼り合わせた貼り合わせ基板でもよい。なお、半導体基板には、半導体素子（LSI、VLSI、ULSIなど）を搭載した半導体基板を含む。

5 オゾンを含む水としては、例えば純水、超純水を採用することができる。

有機溶剤としては、水への溶解性が高く、安価で高純度（金属不純物濃度が0.5ppb以下）の有機溶剤の入手が容易であり、特にオゾン半減期の延長に効果が高いものが好ましい。具体的にはアルコール、特にエタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

有機溶剤の添加量は限定されない。ただし、半導体基板の洗浄効果が十分に得られる添加量のうち、例えば数 μg /リットルが好ましい。有機溶剤が多量に添加されると、洗浄後の半導体基板の表面に有機炭素が残留し、基板特性が劣化するからである。また、過剰に添加された有機炭素の分解にはオゾンが消費され、反対にオゾン半減期が短くなるおそれもある。

有機炭素によるオゾンの自己分解抑制作用の詳しい機構については不明である。ただし、有機炭素を含有した有機溶剤の添加が、オゾン水の低減した全有機炭素（TOC）量を、ある程度高めることは例えば表1の試験データより確かである。そのため、有機溶剤の添加は、全有機炭素量が低下したオゾン水のオゾン半減期の延長に極めて有効と考えられる。

第2の発明は、前記有機溶剤の添加量が、0.1 μg /リットル～0.1g/リットルである請求の範囲第1項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水である。

有機溶剤の添加量が0.1 μg /リットル未満では、オゾン半減期の

短縮を十分に抑制することができない。また、有機溶剤の添加量が 0 .

1 g / リットルを超えると、半導体基板の表面に炭素成分が残留し、基板特性（電気特性など）を悪化させたり、反対にオゾン消費してオゾン半減期を短くする。有機溶剤の特に好ましい添加量は、5 μ g / リットル
5 トル ~ 1 m g / リットルである。この範囲であれば溶存オゾン濃度は殆ど低減せず、しかも半導体基板の表面に有機炭素は残存せず、洗浄後の半導体基板の特性を悪化させない。

第 3 の発明は、前記有機溶剤が、エタノールまたはイソプロピルアルコールである請求の範囲第 1 項または請求の範囲第 2 項に記載の半導体
10 基板洗浄用オゾン水である。

第 4 の発明は、前記水が超純水である請求の範囲第 1 項または請求の範囲第 2 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水である。

ここでいう超純水とは、金属不純物濃度が 0 . 5 p p b 以下の水である。超純水の全有機炭素量は 5 . 0 $\times 10^{13}$ a t o m s / c m ³ 以下で
15 ある。

第 5 の発明は、前記水が超純水である請求の範囲第 3 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水である。

第 6 の発明は、水にオゾンガスを溶解させてオゾン水を生成させるオゾン水製造工程と、前記水にオゾン半減期の短縮を抑制する有機炭素を含む有機溶剤を添加する溶剤添加工程とを備えた半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。
20

洗浄される半導体基板としては、例えばシリコンウェーハ、ガリウム砒素ウェーハを採用することができる。半導体基板は単体でもよいし、2 枚の半導体基板を貼り合わせた貼り合わせ基板でもよい。

25 オゾンを含む水としては、例えば純水、超純水を採用することができる。

有機溶剤としては、水への溶解性が高く、安価で高純度（金属不純物濃度が 0.5 ppb 以下）の有機溶剤の入手が容易であり、特にオゾン半減期の延長に効果が高いものが好ましい。具体的にはアルコール、特にエタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

- 5 有機溶剤の添加量は限定されない。ただし、半導体基板の洗浄効果が十分に得られる添加量のうち、最低限の量が好ましい。有機溶剤が多量に添加されると、洗浄後の半導体基板の表面に有機炭素が残留し、基板特性が劣化するからである。また、過剰に添加された有機炭素の分解にはオゾンが消費され、反対にオゾン半減期が短くなるおそれもある。
- 10 オゾンガスの発生方法は限定されない。例えば、酸素ガスからオゾンガスを発生させる無声放電法、水を分解してオゾンガスを発生せざる電気分解法を採用することができる。何れの発生方法においても、紫外線照射などを施した超純水を用いた場合、オゾン半減期の短縮を引き起こすことは前述した通りである。
- 15 水への有機溶剤の添加方法は限定されない。ただし、有機溶剤の多量添加による半導体基板の特性の劣化を招かないためには、一般的な秤量調合法などで有機溶剤を添加する方法は不適である。したがって、撥水性を有した多孔質高分子膜を利用した添加方法が好ましい。
- 20 第 6 の発明によれば、水に有機溶剤を添加することにより、全有機炭素量が増加されたオゾン水が得られる。すなわち、有機溶剤中には有機炭素が存在し、これを水に添加することでオゾン水の全有機炭素量が増える。その結果、全有機炭素量が低減されたオゾン水であっても、オゾン半減期を延長させることができる。
- 25 第 7 の発明は、前記有機溶剤の添加量が、 $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル} \sim 0.1 \text{g}/\text{リットル}$ である請求の範囲第 6 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

有機溶剤の添加量が $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル}$ 未満では、オゾン半減期の短縮を十分に抑制することができない。また、有機溶剤の添加量が $0.1 \text{g}/\text{リットル}$ を超えると、半導体基板の表面に炭素成分が残留し、基板特性を悪化させたり、反対にオゾンを消費してオゾン半減期を短くする。有機溶剤の特に好ましい添加量は、 $5 \mu\text{g}/\text{リットル} \sim 1 \text{mg}/\text{リットル}$ である。この範囲であれば溶存オゾン濃度は殆ど低減せず、しかも半導体基板の表面に有機炭素は残存せず、洗浄後の半導体基板の特性を悪化させない。

第 8 の発明は、前記有機溶剤が、エタノールまたはイソプロピルアルコールである請求の範囲第 6 項または請求の範囲第 7 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

第 9 の発明は、前記水が超純水である請求の範囲第 6 項または請求の範囲第 7 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

ここでいう超純水とは、金属不純物濃度が 0.5ppb 以下の水である。超純水の全有機炭素量は $5.0 \times 10^{-13} \text{atoms}/\text{cm}^3$ である。

第 10 の発明は、前記水が超純水である請求の範囲第 8 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

第 11 の発明は、前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第 6 項、請求の範囲第 7 項、請求の範囲第 10 項のうち、何れか 1 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

第 11 の発明によれば、例えば無声放電法した場合には、酸素ガスから発生させたオゾンガスを水に溶解させる。水は、予め有機溶剤が添加された水でもよい。

また、電気分解法を採用した場合には、水を電気分解してオゾンを発生させる。この場合には、溶媒としてだけでなく、オゾンガスの原料と

しても超純水を採用することができる。そのため、電気分解される超純水に予め有機溶剤を添加しておけば、オゾンの発生時点から、オゾンガスのオゾン半減期の短縮を抑制することができる。

第 12 の発明は、前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無
5 声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第 8 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

第 13 の発明は、前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無
10 声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第 9 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

第 14 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔
質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 6 項、請求の範囲第 7 項、請求の範囲第 10 項、請求の範囲第 12 項、請求の範囲第 13 項のうち、
15 何れか 1 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

多孔質高分子膜は、一般的に気体を透過することは可能であるが、液体は透過させない合成樹脂製の膜である。したがって、超純水と有機溶剤とを多孔質高分子膜により隔離すれば、多孔質高分子膜を通して有機溶剤を超純水に極微量ずつ添加させることができる。具体的には、多孔
20 質高分子膜フィルタの 1 次側に有機溶剤を配置し、2 次側に超純水をそれぞれ供給する。これにより、多孔質高分子膜を介して 1 次側の有機溶剤を、2 次側の超純水側に浸透させることができる。

多孔質高分子膜の素材としては、耐蝕性、耐劣化性およびフィルタ自身からの不純物の溶出の懸念などから、フッ素系の合成樹脂が好ましい。
25 具体的には、四フッ化エチレン樹脂（P T F E）による膜材を、四フッ化エチレンーパーフロアルキルビニルエーテル共重合樹脂（P F A）

製のネットによって補強した多孔質高分子膜を採用することができる。

第 15 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 8 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

5 第 16 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 9 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

10 第 17 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 11 項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法である。

第 18 の発明は、水にオゾンガスを溶解させてオゾン水を生成させるオゾン水製造工程と、前記水にオゾン半減期の短縮を抑制する有機炭素を含む有機溶剤を添加する溶剤添加工程と、半導体基板を、前記有機溶剤が添加されたオゾン水により洗浄する洗浄工程とを備えた半導体基板
15 の洗浄方法である。

洗浄される半導体基板としては、例えばシリコンウェーハ、ガリウム砒素ウェーハを採用することができる。半導体基板は単体でもよいし、2 枚の半導体基板を貼り合わせた貼り合わせ基板でもよい。

20 オゾンを含む水としては、例えば純水、超純水を採用することができる。

有機溶剤としては、水への溶解性が高く、安価で高純度（金属不純物濃度が 0.5 p p b 以下）の有機溶剤の入手が容易であり、特にオゾン半減期の延長に効果が高いものが好ましい。具体的にはアルコール、特にエタノール、イソプロピルアルコールなどが挙げられる。

25 有機溶剤の添加量は限定されない。ただし、半導体基板の洗浄効果が十分に得られる添加量のうち、最低限の量が好ましい。有機溶剤が多量

に添加されると、洗浄後の半導体基板の表面に有機炭素が残留し、基板特性が劣化するからである。また、過剰に添加された有機炭素の分解にはオゾンが消費され、反対にオゾン半減期が短くなるおそれもある。

5 オゾンガスの発生方法は限定されない。例えば、酸素ガスからオゾンガスを発生させる無声放電法、水を分解してオゾンガスを発生せざる電気分解法を採用することができる。何れの発生方法においても、紫外線照射などを施した超純水を用いた場合、オゾン半減期の短縮を引き起こすことは前述した通りである。

10 水への有機溶剤の添加方法は限定されない。ただし、有機溶剤の多量添加による半導体基板の特性の劣化を招かないためには、一般的な秤量調合法などで有機溶剤を添加する方法は不適である。したがって、撥水性を有した多孔質高分子膜を利用した添加方法が好ましい。

15 洗浄方法としては、浸漬法、すなわち製造されたオゾン含有洗浄液を洗浄槽に貯留させ、半導体基板の一枚または複数枚を洗浄槽の洗浄液中に浸す。すると、オゾンの強い酸化力により、有機物、金属不純物が分解して半導体基板より除去される。また、洗浄液のオゾン濃度は、洗浄液が洗浄槽に達するまで高い濃度で維持される。そのため、洗浄時間を従来より短縮することができる。

20 別の洗浄方法として、例えばスピン洗浄を採用することができる。これは、半導体基板をテーブル上に載置または保持治具に保持した状態で回転させ、オゾン含有洗浄液を半導体基板に噴射して洗浄する方法である。この洗浄方法を採用すれば、半導体基板を短時間で十分に洗浄することができる。

25 この発明において、オゾンガス製造装置から、オゾンガスを水に溶解させるオゾン溶解装置までのオゾン水供給路の距離と、オゾン溶解装置から半導体基板の洗浄装置までの別のオゾン水供給路の距離とは、可能

な限り短くなるように構成、設定する方が好ましい。その結果、オゾン含有洗浄液のオゾン半減期の短縮抑制との相乗効果により、半導体基板の洗浄能力および洗浄効率をより以上に高めることができる。

第 18 の発明によれば、水への有機溶剤の添加により、全有機炭素量
5 が増加されたオゾン水が得られる。すなわち、有機溶剤中には有機炭素が存在し、これを水に添加することでオゾン水の全有機炭素量が増加する。その結果、全有機炭素量が低減されたオゾン水であっても、オゾン半減期が延長される。得られたオゾン水を洗浄液に使用し、オゾン含有洗浄液として半導体基板を洗浄する。オゾン含有洗浄液は、半導体基板
10 の洗浄において優れた洗浄能力を発揮する。

第 19 の発明は、前記有機溶剤の添加量が、 $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル} \sim 0.1 \text{g}/\text{リットル}$ である請求の範囲第 18 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

有機溶剤の添加量が $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル}$ 未満では、オゾン半減期の
15 短縮を十分に抑制することができない。また、有機溶剤の添加量が $0.1 \text{g}/\text{リットル}$ を超えると、半導体基板の表面に炭素成分が残留し、基板特性を悪化させたり、反対にオゾンを消費してオゾン半減期を短くする。有機溶剤の特に好ましい添加量は、 $5 \mu\text{g}/\text{リットル} \sim 1 \text{mg}/\text{リットル}$ である。この範囲であれば溶存オゾン濃度は殆ど低減せず、しか
20 も半導体基板の表面に有機炭素は残存せず、洗浄後の半導体基板の特性を悪化させない。

第 20 の発明は、前記有機溶剤が、エタノールまたはイソプロピルアルコールである請求の範囲第 18 項または請求の範囲第 19 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

25 第 21 の発明は、前記水が超純水である請求の範囲第 18 項または請求の範囲第 19 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

ここでいう超純水とは、金属不純物濃度が 0.5 ppb 以下の水である。超純水の全有機炭素量は $5.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。

第 22 の発明は、前記水が超純水である請求の範囲第 20 項に記載の
5 半導体基板の洗浄方法である。

第 23 の発明は、前記オゾンは、酸素ガスからオゾンが発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンが発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第 18 項、請求の範囲第 19 項、請求の範囲第 22 項のうち、何れか 1 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

10 第 23 の発明によれば、例えば無声放電法を採用した場合には、酸素ガスから発生させたオゾンガスを水に溶解させる。水は、予め有機溶剤が添加された水でもよい。

また、電気分解法を採用した場合には、水を電気分解してオゾンが発生させる。この場合には、溶媒としてだけでなく、オゾンガスの原料として
15 しても超純水を採用することができる。そのため、電気分解される超純水に予め有機溶剤を添加しておけば、オゾンの発生時点から、オゾンガスのオゾン半減期の短縮を抑制することができる。

第 24 の発明は、前記オゾンは、酸素ガスからオゾンが発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンが発生させる電気分解法により
20 得られる請求の範囲第 20 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

第 25 の発明は、前記オゾンは、酸素ガスからオゾンが発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンが発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第 21 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

第 26 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔
25 質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 18 項、請求の範囲第 19 項、請求の範囲第 22 項、請求の範囲第 24 項、請求の範囲第 25 項のうち、

何れか 1 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

多孔質高分子膜は、一般的に気体の透過は可能であるが、液体は透過させない合成樹脂製の膜である。したがって、超純水と有機溶剤とを多孔質高分子膜により隔離すれば、多孔質高分子膜を通して有機溶剤を超純水に極微量ずつ添加させることができる。具体的には、多孔質高分子膜フィルタの 1 次側に有機溶剤を配置し、2 次側に超純水をそれぞれ供給する。これにより、多孔質高分子膜を介して 1 次側の有機溶剤を、2 次側の超純水側に浸透させることができる。

多孔質高分子膜の素材としては、耐蝕性、耐劣化性およびフィルタ自身からの不純物の溶出の懸念などから、フッ素系の合成樹脂が好ましい。具体的には、四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) による膜材を、四フッ化エチレンーパーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA) 製のネットによって補強した多孔質高分子膜を採用することができる。

第 27 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 20 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

第 28 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 21 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

第 29 の発明は、前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 23 項に記載の半導体基板の洗浄方法である。

図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の第 1 の実施例に係る半導体基板洗浄設備の構成図である。

第 2 図は、この発明の第 1 の実施例に係る半導体基板洗浄設備に用いられるオゾンガス製造装置の縦断面図である。

第 3 図は、この発明の第 1 の実施例に係る半導体基板洗浄設備に用いられるオゾン水製造装置の斜視図である。

5 第 4 図は、第 3 図のオゾン水製造装置に組み込まれた中空糸モジュールの斜視図である。

第 5 図は、この発明の第 2 の実施例に係る半導体基板洗浄設備に用いられるスピン型枚葉式洗浄装置の使用状態の斜視図である。

10 第 6 図は、この発明の第 3 の実施例に係る半導体基板洗浄設備に用いられるオゾンガス製造装置の縦断面図である。

第 7 図は、第 6 図の S 7 - S 7 断面図である。

発明を実施するための最良の形態

15 以下、この発明の実施例を参照して説明する。また、この発明は、この実施例に限定されないことはもちろんである。まず、第 1 図～第 4 図を参照して第 1 の実施例を説明する。

第 1 図において、10 はこの発明の第 1 の実施例に係る半導体基板洗浄設備で、この半導体基板洗浄設備 10 は、有機炭素を含む有機溶剤 b を貯留する溶剤タンク 11 と、超純水 a に有機溶剤 b を添加する溶剤添加装置 12 と、純水からオゾンガス d を生成するオゾンガス製造装置 13 と、有機溶剤 b が添加された溶剤添加超純水 c にオゾンガス d を溶解させて超純度オゾン水（半導体基板洗浄用オゾン水）e を生成するオゾン水製造装置 14 と、半導体基板を、超純度オゾン水 e により洗浄する洗浄槽 15 とを備えている。

25 以下、半導体基板洗浄設備 10 の各構成体を詳細に説明する。

溶剤タンク 11 には、有機炭素を含む有機溶剤 b が貯留されている。

有機溶剤 b としては、金属不純物濃度が 0.5 ppb 以下のイソプロピルアルコールが採用されている。イソプロピルアルコールに代えて、エタノールを採用してもよい。有機溶剤 b は、予め超純水 a と混合され、希釈されている。これは、数 $\mu\text{g}/\text{リットル}$ レベルの超微量な有機溶剤

5 b を超純水に添加するには、イソプロピルアルコールの原液では濃度が高すぎるためである。超純水 a に紫外線が照射され、超純水 a の全有機炭素量は $5.0 \times 10^{-13} \text{ atoms}/\text{cm}^3$ 程度まで低下している。

超純水 a は、超純水供給ライン 16 を通してオゾン水製造装置 14 に供給される。超純水供給ライン 16 の途中部には、溶剤添加装置 12 が

10 配置されたバイパス管 18 が連通されている。超純水供給ライン 16 を流れる一部の超純水 a を、溶剤添加装置 12 に供給することができる。

溶剤添加装置 12 は、密封されたセル 19 と、セル 19 内に隙間をあけて密封式の容器形状を有した多孔質高分子膜フィルタ 20 とを備えている。多孔質高分子膜フィルタ 20 は、撥水性の四フッ化エチレン樹脂

15 (PTFE) による膜材を、四フッ化エチレンーパーフロロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA) 製のネットにより補強したフィルタである。セル 19 と多孔質高分子膜フィルタ 20 との隙間が溶剤添加装置 12 の 1 次室 12a である。1 次室 12a には、溶剤タンク 11 の有機溶剤 b が供給される。一方、多孔質高分子膜フィルタ 20 の内部空間

20 が溶剤添加装置 12 の 2 次室 12b である。2 次室 12b には、外部から超純水 a が供給される。

セル 19 の外周板の一端部と溶剤タンク 11 との間には、溶剤供給管 21 が連通されている。また、セル 19 の外周板の他端部と溶剤タンク 11 との間には、溶剤排出管 22 が連通されている。溶剤供給管 21 の

25 途中部には、ポンプ 23 が設けられている。ポンプ 23 の作動により、溶剤タンク 11 の有機溶剤 b が 1 次室 12a に安定して断続的に供給さ

れ、その後、溶剤排出管 2 2 を経て溶剤タンク 1 1 に戻される。そのとき、1 次室 1 2 a では有機溶剤 b の一部が多孔質高分子膜フィルタ 2 0 を透過し、2 次室 1 2 b の超純水 a に添加される。イソプロピルアルコールの原液を使用した場合、有機溶剤 b の透過量（添加量）は数百 μg / リットルレベルとなる。数 μg / リットルレベルのさらなる超微量のイソプロピルアルコールを添加する場合には、アルコール希釈槽内でイソプロピルアルコールを希釈する。

次に、第 2 図を参照して、オゾンガス製造装置 1 3 を詳細に説明する。

第 2 図に示すように、オゾンガス製造装置 1 3 は電解式のオゾンガス発生装置で、電解槽 2 4 を有している。電解槽 2 4 は、テフロン（デュポン社の登録商標）製で、横長な断面矩形状を有する密閉槽である。電解槽 2 4 は、1 対の側壁 3 5、3 5、上壁 3 9 および下壁 4 0 とを有している。

電解槽 2 4 の中央部には、電解槽 2 4 の内部空間をカソード室 2 9 とアノード室 3 0 とに区画するイオン交換膜 2 5 が設けられている。イオン交換膜 2 5 は、陽イオン交換膜である。イオン交換膜 2 5 のアノード室 3 0 側には、鉛酸化物触媒が担持され、膜の全域を被った気液透過性を有するチタン製で多孔質のアノード電極 2 6 を密着させている。また、イオン交換膜 2 5 のカソード室 2 9 側には、直径 1 0 ~ 2 0 μm 、厚さ 1 0 0 μm の白金担持カーボン製のカソード電極 2 7 を密着させている。

カソード電極 2 7 には、ジルコニウム製の図示しない集電体が接続されている。

また、カソード室 2 9 およびアノード室 3 0 には、流通配管 3 1 がそれぞれ連結されている。各流通配管 3 1 は、カソード室 2 9 およびアノード室 3 0 に超純水を供給する。超純水に代えて、前記溶剤添加超純水 c を採用してもよい。これにより、超純度オゾン水 e におけるオゾン半

減期の短縮の抑制効果が高まる。

カソード電極 27 およびアノード電極 26 にはそれぞれ電源が接続され、超純水への電流の流通を可能としている。アノード室 30 には、アノード電極 26 から発生したオゾンガス (O_3 ガス) d をオゾン水製造
5 装置 14 に排出するオゾンガス排出管 32 が連通されている。また、カソード室 29 には、カソード電極 27 から発生した水素ガス (H_2 ガス) を排出する水素ガス排出管 33 が連通されている。

電解槽 24 の両側壁 35, 35 の両端部は、ゴム製のシール部材 41
…を介して、上壁 39 と下壁 40 との両端面に、所定の付勢力で押し付
10 けられている。この押し付け力は、両側壁 35, 35 の外面に当接され
た 1 対の押圧板 42, 42 によりそれぞれ作用されている。両押圧板 42, 42 の両端部の外面には、1 対のロッド 36 がそれぞれ突設されて
いる。各ロッド 36 …は、対応するガイド部材 38 …に形成された挿通
15 孔にゆとりをもって挿通されている。各ロッド 36 …には、各ガイド部
材 38 …と側壁 35, 35 との間の部分に、コイルばね 37 …がそれぞれ
外挿されている。

各コイルばね 37 …の付勢力により、押圧板 42, 42 が両側壁 35, 35 に所定の付勢力で押し付けられる。カソード室 29 およびアノード
室 30 に過剰の超純水が供給されると、各コイルばね 37 …のばね力に
20 抗して両側壁 35, 35 が外方に移動し、過剰の純水が両側壁 35, 35 の両端部とシール部材 41 …との間から漏水する。これにより、過剰な純水によるイオン交換膜 25 の破損を防止することができる。

次に、第 3 図および第 4 図を参照して、オゾン水製造装置 14 を説明する。

25 第 3 図に示すように、オゾン水製造装置 14 は円筒形状を有し、互いの軸線を平行に離間させた多数本の中空糸モジュール 51 を有している。

第4図に示すように、中空糸モジュール51は四フッ化エチレン樹脂製の直径0.001~0.01mm、長さ1000mm以上の細長い中空体である。中空糸モジュール51を四フッ化エチレン樹脂製とすることで、外部を流れるオゾンガスdの一部を管内に透過させることができる。

- 5 そのため、中空糸モジュール51の内部に溶剤添加超純水cを導通させ、中空糸モジュール51の外部をオゾンガスdの雰囲気とすれば、中空糸モジュール51を通過中の溶剤添加超純水cは、オゾンガスdが溶解された超純度オゾン水eとなる。

- 10 その後、得られた超純度オゾン水eは、オゾン水供給管52を介して、供給源の圧送力により、洗浄槽15の底部に配置された流出ノズル54から洗浄槽15内に供給される。

次に、第1の実施例の半導体基板洗浄設備10を用いた半導体基板のオゾン洗浄方法を説明する。

- 15 超純水aは、超純水供給ライン16からオゾン水製造装置14に10リットル/分で供給される。ただし、その一部は、1~2リットル/分でバイパス管18に流れ込み、溶剤添加装置12の2次室12bに供給される。一方、溶剤添加装置12の1次室12aには、ポンプ23の作動により溶剤タンク11の有機溶剤bの一部が5リットル/分程度で供給されている。これにより、溶剤添加装置12内では、多孔質高分子膜
- 20 フィルタ20を介して、1次室12aの有機溶剤bの一部が2次室12bに透過される。これにより、溶剤添加超純水cに微量の有機溶剤bが添加される。有機溶剤bの添加量は数百 μ g/リットルレベルである。

- 25 その後、有機溶剤bが添加された溶剤添加超純水cは、バイパス管18から超純水供給ライン16の下流部に戻され、オゾン水製造装置14に供給される。

一方、オゾン水製造装置14には、オゾンガス製造装置13により生

成されたオゾンガスdが50g/hr程度で供給されている。オゾンガス製造装置13では、カソード電極27から発生した水素ガスがカソード室29に貯留し、その後、水素ガスは水素ガス排出管33を経て外部に排出される。また、アノード電極26から発生したオゾンガスdはアノード室30に貯留され、オゾンガス排出管32を介して、オゾン水製造装置14に導入される。

オゾン水製造装置14に導入された溶剤添加超純水cは、多数本の中空糸モジュール51の内部に導通され、各中空糸モジュール51の外部をオゾンガスdの雰囲気とすることで、中空糸モジュール51を通過中の溶剤添加超純水cが、オゾンガスdを溶解した超純度オゾン水eとなる。

その後、得られた超純度オゾン水eは、供給源の圧送力により、オゾン水製造装置14からオゾン水供給管52を経て洗浄槽15の底部の流出ノズル54を通して洗浄槽15内に流出する。これにより、洗浄槽15内に浸漬された半導体基板が超純度オゾン水eにより洗浄される。

このように、高純度のイソプロピルアルコールからなる有機溶剤bを、超純度オゾン水eに添加したことにより、全有機炭素量が極めて少ない超純度オゾン水eであっても、オゾン半減期の低減を抑制することができる。これは、超純水aの作製時、オゾンの自己分解を抑制する有機炭素の大半が、超純水aに照射された紫外線により分解されても、溶剤添加装置12において有機溶剤bが添加されることで補われるためと考えられる。

その結果、高濃度のオゾンを含む超純度オゾン水eを確実に洗浄槽15に供給することができる。これにより、オゾンの強力な酸化作用で、半導体基板に付着した有機不純物、金属不純物などに対しての洗浄能力と洗浄効率とを高めることができる。

また、有機溶剤 b の超純水 a への添加方法として、撥水性を有する多孔質高分子膜フィルタ 20 を利用した添加法を採用したので、超純水 a 中に微量の有機溶剤 b を正確に添加することができる。すなわち、有機溶剤 b を過剰に添加することで発生する有機炭素の超純度オゾン水 e に対する汚染を解消することができる。しかも、過剰な有機炭素が半導体基板の表面に付着し、半導体基板の基板特性を劣化させることも解消される。さらに、オゾン水製造装置 14 に対する過剰な有機炭素の供給による悪影響（例えば不純物混入による電極の劣化など）も発生しない。さらに、添加する有機溶剤 b が超微量であることから、溶剤添加装置 12 に、日本国消防法で定められた防爆装置を設置する必要がない。

ここで、実際に有機溶剤 b としてイソプロピルアルコール（金属不純物濃度が 0.5 ppb 以下）を用い、添加濃度が目標値になるように添加量を調整する。その際のオゾン水製造装置 14 により生成された直後の超純度オゾン水 e の溶存オゾン濃度（A）と、洗浄槽 15 内の超純度オゾン水 e の溶存オゾン濃度（B）とを、有機溶剤 b の添加の有無を条件にしてそれぞれ測定した結果を報告する。オゾン濃度測定には、紫外線吸収法を採用した。また、測定時の半導体基板の表面上の全有機炭素量を、基板昇温脱離一質量分析法により測定した。これらの結果を表 1 に示す。

表 1

有機溶剤	溶存オゾン濃度 (mg/l)		残存炭素成分 基板特性劣化
	(A) オゾン水製造装置	(B) 洗浄槽	
添加なし	24.1	3.5	なし
0.1 μ g/l 添加	24.6	7.5	なし
1 μ g/l 添加	23.2	13.7	なし
5 μ g/l 添加	25.7	18.4	なし
100 μ g/l 添加	24.0	20.2	なし
1mg/l 添加	23.8	21.6	なし
10mg/l 添加	24.8	22.1	残存炭素成分あり
100mg/l 添加	23.5	22.8	残存炭素成分増
1g/l 添加	22.9	22.3	基板特性劣化

表 1 から明らかなように、0.1 μ g/リットルの超微量の有機溶剤 b をそれぞれ添加すると、有機溶剤を添加しない場合に比べて、溶存オ
 5 ゾンの半減期が、ある程度延長されることが分かった。また、有機溶剤
 の添加量を 5 μ g/リットル、100 μ g/リットル、1mg/リットルに増加すると、洗浄槽 15 内の超純度オゾン水 e の溶存オゾン濃度
 (B) は、オゾン水製造装置 14 により生成された直後の超純度オゾン
 水 e の溶存オゾン濃度 (A) とほとんど同じである。これにより、溶存
 10 オゾン濃度が維持されていることが分かる。

しかしながら、添加量を 10mg/リットルまで増加させると、半導
 体基板の表面に有機溶剤 b が原因と思われる有機炭素（炭素成分）が残
 存し始める。また、100mg/リットルでは、残存炭素量は 10mg
 /リットルの場合より増加するが、半導体基板の基板特性は劣化しなか
 15 った。さらに、1g/リットルの添加では残存した有機溶剤 b が原因と
 と思われる基板特性の劣化が見られた。これらの溶存オゾン濃度および残
 存炭素量の評価から、超純水 a への有機溶剤 b の添加量は、0.1 μ g

／リットル～100mg／リットルが好ましいことが分かった。また、
5μg／リットル～1mg／リットルが最適であることもわかった。

次に、第5図を参照して、この発明の第2の実施例に係る半導体基板
洗浄設備を説明する。

5 第5図に示すように、半導体基板洗浄設備60は、第1の実施例の洗
浄槽15に代えてスピン型の枚葉式洗浄装置61を採用した例である。

スピン型の枚葉式洗浄装置61は、半導体基板Wを真空吸着により保
持する保持板62と、保持板62を回転軸63を介して回転させる回転
モータ64と、回転中の半導体基板Wの表裏両面に、第1の実施例によ
り得られた超純度オゾン水eを噴射する上下1対の噴射ノズル65、6
10 5とを有している。

洗浄時には、まず半導体基板Wを保持板62上に真空吸着し、回転モ
ータ64により保持板62と一体的に半導体基板Wを500rpmで回
転させる。この回転中、上下1対の噴射ノズル65、65から半導体基
15 板Wの表裏両面の各中央部に向けて超純度オゾン水eを1.0リットル
／分でそれぞれ噴射する。これにより、半導体基板Wの表裏両面が超純
度オゾン水eによりオゾン洗浄される。

その他の構成、作用、効果は、第1の実施例と同様であるので説明を
省略する。

20 ここで、第1の実施例のオゾン水製造装置14により生成された直後
の超純度オゾン水eの溶存オゾン濃度(A)と、噴射ノズル65、65
から噴射される超純度オゾン水eの溶存オゾン濃度(C)とを、有機溶
剤bの添加の有無を条件に比較した。なお、ここでは有機溶剤bの添加
量は50μg／リットルとした。オゾン濃度の測定には、第1の実施例
25 と同じ紫外線吸収法を採用した。試験条件は以下の通りである。

すなわち、予め希フッ酸処理により表面が水素終端化された半導体基

板Wを用い、半導体基板Wを保持板62に真空吸着した。そして、保持板62と一体的に半導体基板Wを500rpmでスピン回転させた。このとき、両噴射ノズル65, 65より半導体基板Wの中央部に向けて超純度オゾン水eを約3秒間だけ連続して供給した。その際、半導体基板

5 Wの表面における超純度オゾン水eの接触角度を測定した。接触角度とは、半導体基板Wの表面に水滴（超純度オゾン水e）を滴下させた際の水滴と基板表面との角度をいう。水素終端化処理された半導体基板Wの表面は水を弾き易い。そのため、接触角度は大きくなる。これに対して、超純度オゾン水eにより基板表面を洗浄（オゾン処理）した半導体基板

10 Wでは、基板表面の酸化反応が促進され、接触角度は小さくなる。

溶存オゾン濃度（A），（C）と、半導体基板Wの中心部および外周部における接触角度とを表2に示す。

表2から明らかなように、噴射ノズル65, 65から噴出された超純度オゾン水eの溶存オゾン濃度（C）は、第1の実施例と同様に有機溶

15 剤bを添加した方が、添加しない場合より高いことは明らかである。

次に、半導体基板Wの表面内での超純度オゾン水eの接触角を比較した。噴射ノズル65, 65から噴射された超純度オゾン水eが直接塗布される半導体基板Wの中心部では、有機溶剤bの添加の有無の違いはほとんどなく、何れの場合でもオゾン酸化が進行していることが分かった。

20 これに対して、半導体基板Wの外周部では、有機溶剤bの添加がなければ半導体基板Wの中心部よりも接触角度が大きくなり、十分にオゾン酸化されないことが分かった。

すなわち、従来の有機溶剤を含まない超純度オゾン水でのスピン洗浄では、半導体基板の中心部に供給された超純度オゾン水が半導体基板の

25 中心部を酸化後、半導体基板の外周部まで十分にオゾン酸化が可能なほどにはオゾンが残存していなかったと考えられる。このような半導体基

板の面内での不均一酸化が発生すると、十分に酸化されていない半導体基板の外周部において、パーティクル汚染などが発生するおそれがある。これに対して、第 2 の実施例の有機溶剤 b を含む超純度オゾン水 e でのスピン洗浄では、溶存オゾン濃度が高く、わずか 3 秒の洗浄でも半導体

5 基板 W の外周部まで十分にオゾン酸化され、洗浄効果が高くなることが分かった。

表 2

有機溶剤	溶存オゾン濃度 (mg/l)		接触角度 (度)	
	(A)オゾン水製造装置	(C)噴射ノズル	基板中心部	基板外周部
添加なし	27.8	6.2	<4	32
50 μ g/l 添加	25.3	20.6	<4	<4

10 次に、第 6 図および第 7 図を参照して、この発明の第 3 の実施例に係る半導体基板洗浄設備を説明する。

第 6 図および第 7 図に示す半導体基板洗浄設備 70 は、オゾンガス製造装置として、第 1 の実施例の電解式のオゾンガス製造装置に代えて、無声放電式のオゾンガス製造装置を採用した例である。

15 第 6 図および第 7 図に示すオゾンガス製造装置 70 A は、本体である軸線方向に長い缶体 71 を有している。缶体 71 の外周板の一端部には、原料である空気を導入する原料空気入口 71 a が形成されている。また、缶体 71 の外周板の他端部には、得られたオゾンガス d を排出するオゾンガス出口 71 b が形成されている。

20 さらに、缶体 71 の長さ方向の両端部を除く部分には、外周板を外周壁としたウォータージャケット 72 が内设されている。ウォータージャケット 72 の一端部には、冷却水が導入される冷却水入口 72 a が形成

され、ウォータージャケット 7 2 の他端部には冷却水が排出される冷却水出口 7 2 b が形成されている。

缶体 7 1 の中心部には、缶体 7 1 の軸線に沿って、開口部を缶体 7 1 の他端部側に向けた試験管形状の高電圧電極管 7 3 が収納されている。

- 5 高電圧電極管 7 3 は、ガラスなどの誘電体を素材としている。高電圧電極管 7 3 は、ウォータージャケット 7 2 の内周壁の両端部との間に配設された多数のスペーサ 7 3 a …を介して、ウォータージャケット 7 2 との間に所定の放電空隙 7 4 が形成されている。また、高電圧電極管 7 3 の内周面には、導電被膜 7 5 が形成されている。

- 10 導電被膜 7 5 の両端部付近には、導電被膜 7 5 に交流高電圧を印加する給電子 7 6 …が配設されている。各給電子 7 6 …には、缶体 7 1 の他端部に設けられたブッシング 7 7 を介して外部から導入された給電線 7 8 の先部がそれぞれ接続されている。

- 次に、この無声放電式のオゾンガス製造装置 7 0 A によるオゾンガス
15 d の生成方法を説明する。高電圧電極管 7 3 の導電被膜 7 5 に交流高電圧を印加すると、放電空隙 7 4 に無声放電と呼ばれる穏やかなグロー放電が発生する。これにより、原料空気入口 7 1 a から缶体 7 1 内に導入された原料空気がオゾン化されてオゾンガス d となる。その後、得られたオゾンガス d は、オゾンガス出口 7 1 b からオゾン水製造装置 1 4 に
20 供給される。放電空隙 7 4 では、放電による発熱が生じる。発熱を放置すると放電空隙 7 4 のガス温度が上昇し、オゾン発生量が減少する。そのため、冷却水入口 7 2 a および冷却水出口 7 2 b を利用してウォータージャケット 7 2 内に冷却水を流し、放電空隙 7 4 を通過するガスを外周方向から冷却する。

- 25 その他の構成、作用および効果は、第 1 の実施例と同様であるので説明を省略する。

以上説明したように、この発明の半導体基板洗浄用オゾン水、半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法および半導体基板の洗浄方法によれば、有機溶剤をオゾン水に添加したことで全有機炭素量が低減されたオゾン水、特に全有機炭素量が極めて少ない超純水から得られたオゾン水であっても、オゾン半減期の低減を抑制することができる。その結果、この

5 半導体基板洗浄用オゾン水を半導体基板の洗浄液として使用すれば、高濃度のオゾン水を確実に洗浄装置に供給することができる。これにより、オゾンの強力な酸化作用で、半導体基板に付着した有機不純物、金属不純物などに対しての洗浄能力と洗浄効率とを高めることができる。

10 特に、半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法および半導体基板の洗浄方法によれば、有機溶剤の水への添加方法として、撥水性を有する多孔質高分子膜を利用する方法を採用すれば、水に微量の有機溶剤を正確に添加することができる。すなわち、有機溶剤に過剰に添加された有機炭素によりオゾン水を汚染することもなく、基板特性の劣化を引き起こす

15 炭素成分も半導体基板の表面に存在しない。また、オゾン水製造装置のオゾンガス発生部などに対する過剰な有機炭素の悪影響もない。さらに、添加する有機溶媒が超微量であることから、日本国消防法で定められた防爆装置も不要になる。

20 産業上の利用可能性

以上のように、この発明に係る半導体基板洗浄用オゾン水技術は、例えば単体のシリコンウェーハ、ガリウム砒素ウェーハの洗浄に適用することができる。また、貼り合わせ基板（貼り合わせSOI基板を含む）のように、2枚の半導体基板を貼り合わせた基板の洗浄に適用すること

25 もできる。特に、この発明は、全有機炭素量が低下した超純度オゾン水のオゾン半減期の延長に極めて有効である。

請 求 の 範 囲

1. 水にオゾンを含ませた半導体基板洗浄用オゾン水において、

前記水に、オゾン半減期の短縮を抑制する有機炭素を含む有機溶剤を

5 添加した半導体基板洗浄用オゾン水。

2. 前記有機溶剤の添加量が、 $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル}$ ～ $0.1 \text{g}/\text{リットル}$ である請求の範囲第1項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水。

3. 前記有機溶剤が、エタノールまたはイソプロピルアルコールである
10 請求の範囲第1項または請求の範囲第2項に記載の半導体基板洗浄用オ
ゾン水。

4. 前記水が超純水である請求の範囲第1項または請求の範囲第2項に
記載の半導体基板洗浄用オゾン水。

5. 前記水が超純水である請求の範囲第3項に記載の半導体基板洗浄用
オゾン水。

15 6. 水にオゾンガスを溶解させてオゾン水を生成させるオゾン水製造工
程と、

前記水にオゾン半減期の短縮を抑制する有機炭素を含む有機溶剤を添
加する溶剤添加工程とを備えた半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

7. 前記有機溶剤の添加量が、 $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル}$ ～ $0.1 \text{g}/\text{リッ
20 トル}$ である請求の範囲第6項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造
方法。

8. 前記有機溶剤が、エタノールまたはイソプロピルアルコールである
請求の範囲第6項または請求の範囲第7項に記載の半導体基板洗浄用オ
ゾン水の製造方法。

25 9. 前記水が超純水である請求の範囲第6項または請求の範囲第7項に
記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

10. 前記水が超純水である請求の範囲第8項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

11. 前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第6項、請求の範囲第7項、請求の範囲第10項のうち、何れか1項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

12. 前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第8項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

10 13. 前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第9項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

14. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第6項、請求の範囲第7項、請求の範囲第10項、請求の範囲第12項、請求の範囲第13項のうち、何れか1項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

15 15. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第8項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

20 16. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第9項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

17. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第11項に記載の半導体基板洗浄用オゾン水の製造方法。

25 18. 水にオゾンガスを溶解させてオゾン水を生成させるオゾン水製造

工程と、

前記水にオゾン半減期の短縮を抑制する有機炭素を含む有機溶剤を添加する溶剤添加工程と、

半導体基板を、前記有機溶剤が添加されたオゾン水により洗浄する洗

5 浄工程とを備えた半導体基板の洗浄方法。

19. 前記有機溶剤の添加量が、 $0.1 \mu\text{g}/\text{リットル}$ ～ $0.1 \text{g}/\text{リットル}$ である請求の範囲第18項に記載の半導体基板の洗浄方法。

20. 前記有機溶剤が、エタノールまたはイソプロピルアルコールである請求の範囲第18項または請求の範囲第19項に記載の半導体基板の

10 洗浄方法。

21. 前記水が超純水である請求の範囲第18項または請求の範囲第19項に記載の半導体基板の洗浄方法。

22. 前記水が超純水である請求の範囲第20項に記載の半導体基板の洗浄方法。

15 23. 前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第18項、請求の範囲第19項、請求の範囲第22項のうち、何れか1項に記載の半導体基板の洗浄方法。

20 24. 前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第20項に記載の半導体基板の洗浄方法。

25 25. 前記オゾンは、酸素ガスからオゾンを発生させる無声放電法または水を電気分解してオゾンを発生させる電気分解法により得られる請求の範囲第21項に記載の半導体基板の洗浄方法。

26. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第18項、請求の範囲第19項、請求の範囲

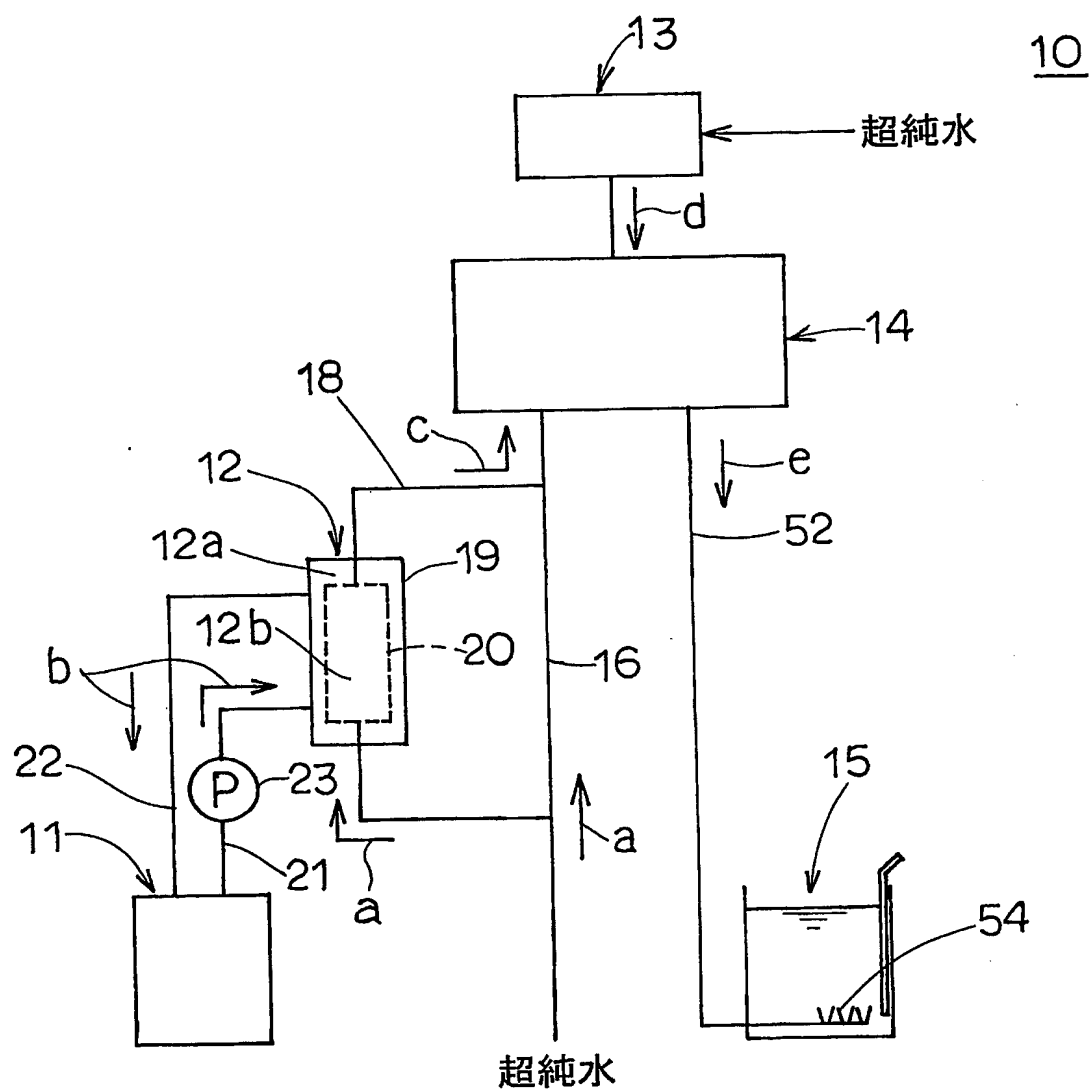
第 2 2 項、請求の範囲第 2 4 項、請求の範囲第 2 5 項のうち、何れか 1 項に記載の半導体基板の洗浄方法。

2 7. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 2 0 項に記載の半導体基板の洗浄方法。

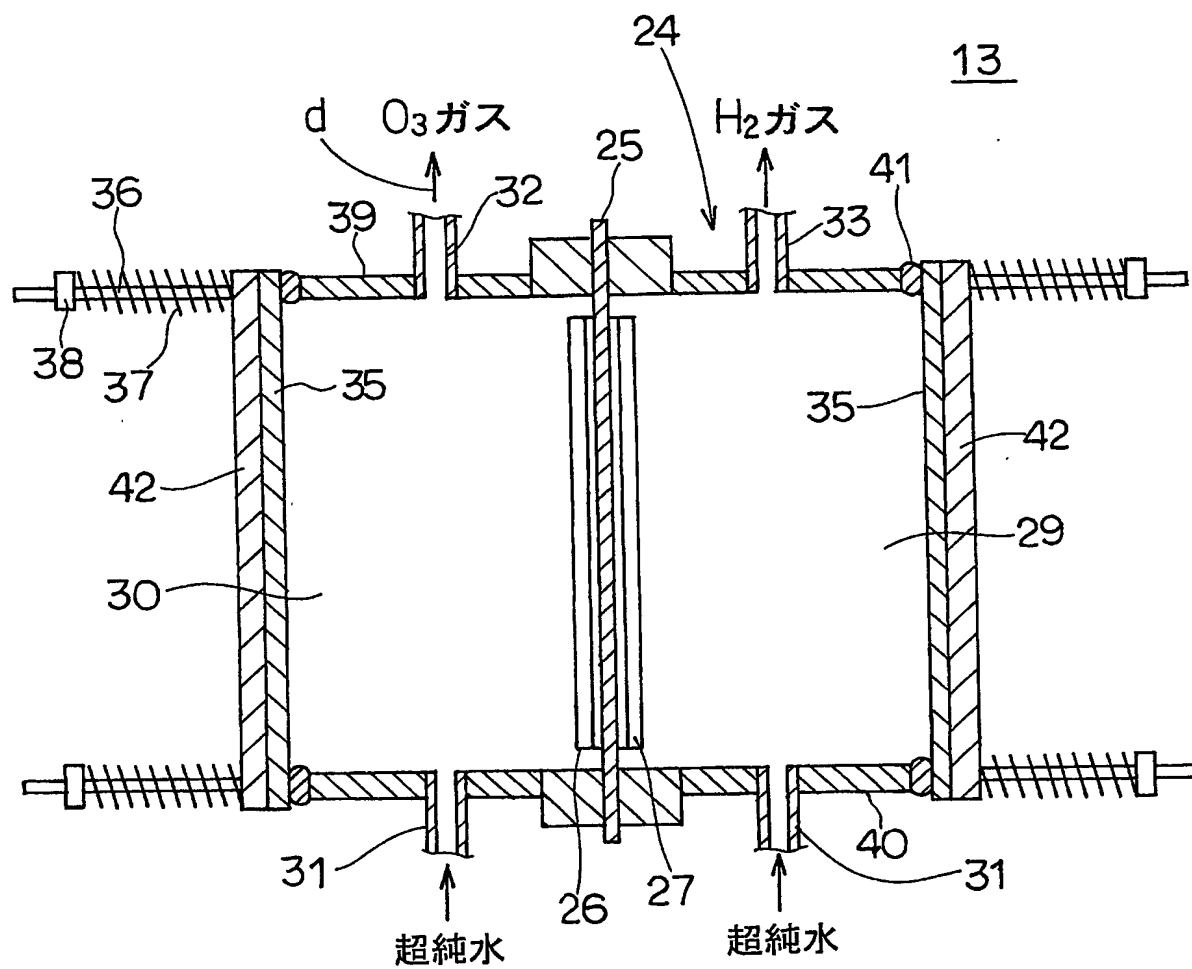
- 5 2 8. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 2 1 項に記載の半導体基板の洗浄方法。

2 9. 前記有機溶剤の水への添加は、撥水性を有する多孔質高分子膜を通して行われる請求の範囲第 2 3 項に記載の半導体基板の洗浄方法。

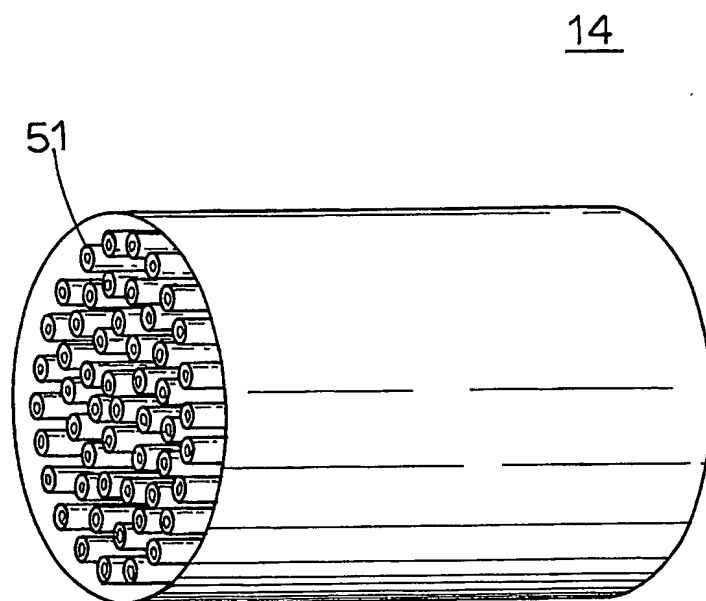
第1図



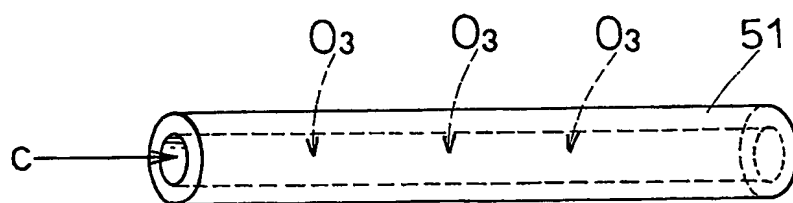
第2図



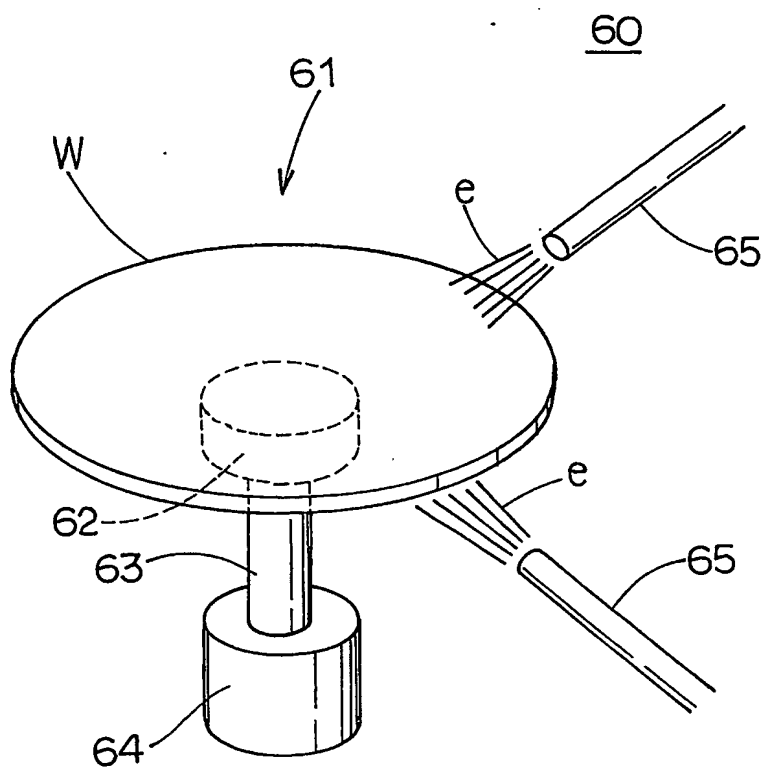
第3図



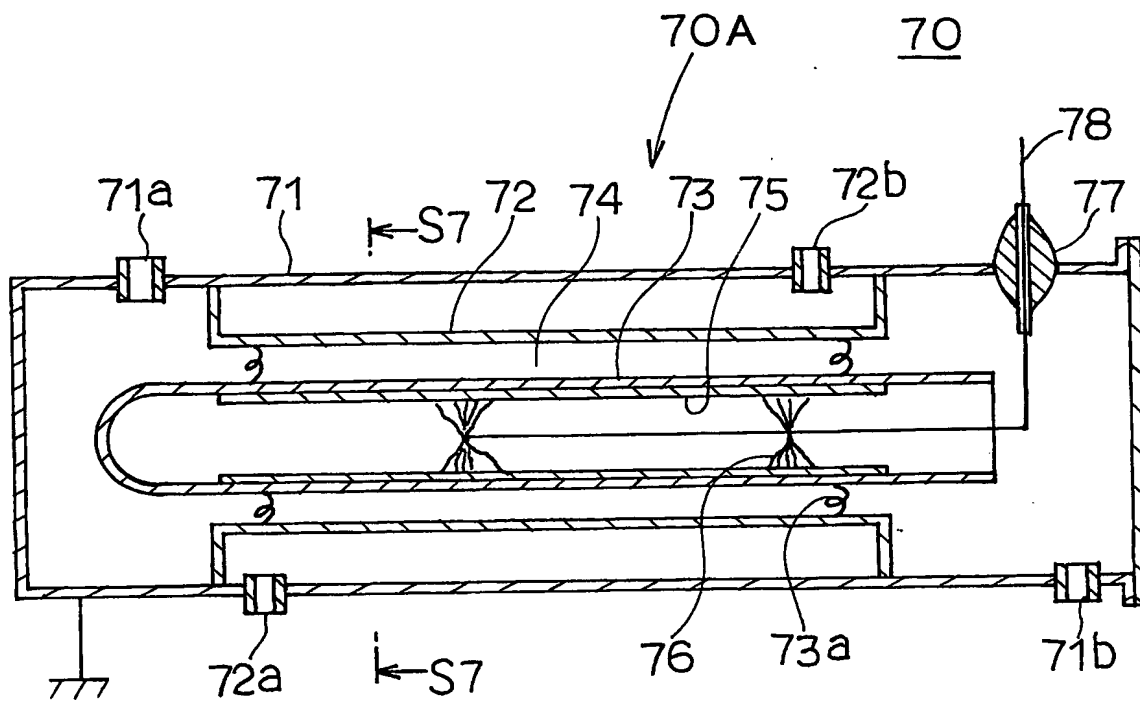
第4図



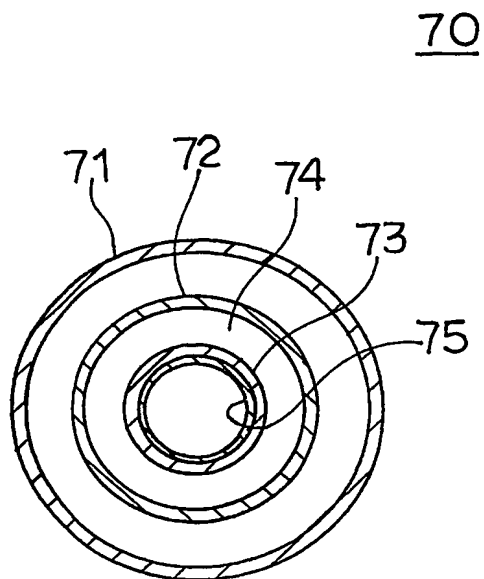
第 5 図



第 6 図



第7図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C11D7/26, H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C11D7/00-7/60, H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-147793 A (Mitsubishi Electric Corp.), 26 May, 2000 (26.05.00), Abstract; Claims 1 to 3; page 5, Par. No. [0028]; page 7, Par. No. [0046] & WO 00/30164 A1 & EP 1063685 A1 & CN 1291347 T	1,3 1-29
Y	JP 10-116809 A (OMI, TADAHIRO), 06 May, 1998 (06.05.98), Abstract; Claims 1 to 4 (Family: none)	1-29
Y	JP 11-340182 A (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 10 December, 1999 (10.12.99), Abstract; Claims 1 to 5 (Family: none)	1-29

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 November, 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2003 (02.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-29795 A (Kurita Water Industries Ltd.), 02 February, 1999 (02.02.99), Abstract; Claims 1 to 4 (Family: none)	1-29
Y	JP 2000-176265 A (Kurita Water Industries Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Abstract; Claim 1 (Family: none)	1-29
Y	JP 2000-331977 A (Kurita Water Industries Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Abstract; Claim 1 (Family: none)	1-29
Y	JP 2000-355699 A (Permelec Electrode Ltd.), 26 December, 2000 (26.12.00), Abstract; Claim 3 (Family: none)	1-29
Y	JP 2000-37671 A (Mitsubishi Electric Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Abstract; Claims 1 to 13 (Family: none)	1-29
Y	JP 2002-1243 A (Kurita Water Industries Ltd.), 08 January, 2002 (08.01.02), Abstract; Claims 1 to 3 (Family: none)	1-29
Y	JP 2002-118085 A (M.FSI Kabushiki Kaisha), 19 April, 2002 (19.04.02), Abstract; Claims 1 to 2, 16 & US 2001-9155 A1	1-29

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C11D7/26, H01L21/304

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C11D7/00 - 7/60, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-147793 A (三菱電機株式会社), 2000. 05. 26, 要約, 請求項1-3, 第5頁[0028], 第7頁[0046], & WO 00/30164 A1 & EP 1063685 A1 & CN 1291347 T	1, 3 1-29
Y	JP 10-116809 A (大見忠弘 (OMI TADAHIRO)), 1998. 05. 06, 要約, 請求項1-4, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 11-340182 A (和光純薬工業株式会社), 1999. 12. 10, 要約, 請求項1-5, (ファミリーなし)	1-29

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 11. 03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 典之

4V

9360

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-29795 A (栗田工業株式会社), 1999. 02. 02, 要約, 請求項1-4, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2000-176265 A (栗田工業株式会社), 2000. 06. 27, 要約, 請求項1, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2000-331977 A (栗田工業株式会社), 2000. 11. 30, 要約, 請求項1, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2000-355699 A (ペルメレック電極株式会社), 2000. 12. 26, 要約, 請求項3, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2000-37671 A (三菱電機株式会社), 2000. 02. 08, 要約, 請求項1-13, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2002-1243 A (栗田工業株式会社), 2002. 01. 08, 要約, 請求項1-3, (ファミリーなし)	1-29
Y	JP 2002-118085 A (エム・エフエスアイ株式会社), 2002. 04. 19, 要約, 請求項1-2, 16, & US 2001-9155 A1	1-29

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.